

## THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

**Patent number:** JP3185058  
**Publication date:** 1991-08-13  
**Inventor:** AKIYAMA YOSHIKUNI; MIZUSHIRO TSUYOSHI;  
HATTORI YASURO  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND  
**Classification:**  
- **international:** C08K5/53; C08L23/00; C08L71/12  
- **european:**  
**Application number:** JP19890322605 19891214  
**Priority number(s):** JP19890322605 19891214

**Report a data error here**

### Abstract of JP3185058

**PURPOSE:**To provide the subject composition composed of a specific resin component, a random copolymer of a vinyl aromatic compound and a conjugated diene compound, etc., having improved compatibility and excellent rigidity, heat-resistance, chemical resistance, etc., and useful as automobile parts, etc. **CONSTITUTION:**The objective composition can be produced by compounding 97-65wt.% of a resin component composed of (A) 5-95wt.% of a polyphenylene ether and (B) 95-5wt.% of a polyolefin with (C) 3-35wt.% of a random copolymer composed of a vinyl aromatic compound (preferably styrene) and a conjugated diene compound, having a number-average molecular weight of 5,000-1,000,000 and a molecular weight distribution of  $\leq 10$  and containing 30-75wt.% of the vinyl aromatic compound or the hydrogenation product of the copolymer and, as necessary, adding various plasticizers, heat-stabilizers, etc. Preferably, the composition is further compounded with 0.2-5 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of A+B+C) of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene which is a phosphorus compound to improve the color tone of the composition.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-185058

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成3年(1991)8月13日  
 C 08 L 71/12 LQP 6917-4 J  
 C 08 K 5/53 KFN 7167-4 J  
 C 08 L 23/00 LCU 7107-4 J  
 //(C 08 L 71/12  
 9:06  
 15:00)

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑰ 特 願 平1-322605

⑱ 出 願 平1(1989)12月14日

⑲ 発 明 者 秋 山 義 邦 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 水 城 堅 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式  
 会社内  
 ⑲ 発 明 者 服 部 靖 郎 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

## 1. 発 明 の 名 称

熱可塑性樹脂組成物

## 2. 特 許 請 求 の 範 囲

1. (a) ポリフェニレンエーテル 5～95重量％  
 (b) ポリオレフィン 95～5重量％  
 より成る樹脂成分 97～65重量％  
 (c) ビニル芳香族化合物を30～75重量％含有する  
 ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム  
 共重合体またはその水素添加物 3～35重量％  
 から成ることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。  
 2. (a) ポリフェニレンエーテル 5～95重量％  
 (b) ポリオレフィン 95～5重量％  
 より成る樹脂成分 97～65重量％  
 (c) ビニル芳香族化合物を30～75重量％含有する  
 ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム  
 共重合体またはその水素添加物 3～35重量％  
 (d) 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フ  
 オスファフェナントレンを上記(a)～(c)成分の合

計100重量部に対して0.2～5重量部

から成ることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

## 3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐熱性、耐衝撃性、耐薬品性および  
 成形加工性に優れ、さらに色調が改善された電気  
 ・電子分野、自動車分野などの各種成形材料の素  
 材として利用できる熱可塑性樹脂組成物に関する  
 ものである。

〔従来の技術〕

ポリフェニレンエーテルは透明性、機械的特性、  
 電気的特性、耐熱性に優れ、吸水性が低くかつ寸  
 法安定性に優れるものの、熔融成形物が赤褐色を  
 示し色調が悪く、また成形加工性や耐衝撃性に劣  
 る欠点を有するため、ポリスチレン、ハイインパ  
 クトポリスチレンとブレンドすることにより成形  
 加工性や耐衝撃性の問題点を改良し、例えば工業  
 部品、電気・電子部品、事務機器ハウジング、自  
 動車部品、精密部品などに広く利用されている。  
 しかしながら、このポリフェニレンエーテルとハ

インパクトポリスチレンからなる古典的なポリフェニレンエーテル樹脂組成物（米国特許第3383435号明細書に開示されている）は、耐衝撃性が改善されるものの、耐薬品性に劣る欠点を有している。

このため、例えば、米国特許第3361851号明細書、特公昭42-7069号公報には、ポリフェニレンエーテルをポリオレフィンとブレンドすることにより耐溶剤性、耐衝撃性を改良する提案がなされ、米国特許第3994856号明細書には、ポリフェニレンエーテルまたはポリフェニレンエーテルおよびスチレン系樹脂を水添ブロック共重合体とブレンドすることによる耐衝撃性、耐溶剤性の改良に関する記載があり、米国特許第4145377号明細書には、ポリフェニレンエーテルまたはポリフェニレンエーテルおよびスチレン系樹脂をポリオレフィン／水添ブロック共重合体＝20～80重量部／80～20重量部からなる予備混合物および水添ブロック共重合体とブレンドすることによる耐衝撃性、耐溶剤性の改良に関する記載があり、さらに米国特許第4166

055号明細書および米国特許第4239673号明細書には、ポリフェニレンエーテルを水添ブロック共重合体およびポリオレフィンとブレンドすることによる耐衝撃性の改良が記載されている。そして米国特許第4383082号明細書およびヨーロッパ公開特許第115712号明細書ではポリフェニレンエーテルをポリオレフィンおよび水添ブロック共重合体とブレンドすることにより耐衝撃性を改良するという記載がなされている。

また、特開昭63-113058号公報、特開昭63-225642号公報、特開平1-98647号公報、特開平1-204939公報および特開平1-221444号公報には、ポリオレフィン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物の改質に特定の水添ブロック共重合体を配合し、耐薬品性、加工性に優れた樹脂組成物が提案されている。

一方、本出願人は、特開昭63-218748号公報、特開昭63-245453号公報および特開昭64-40556号公報で特定の水添ブロック共重合体をコンパティビライザーとしたポリフェニレンエーテルとポリオレフィ

ンからなる耐薬品性、加工性に優れた樹脂組成物を提案した。

さらに、本出願人は、上記したポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の溶融成形時の色調を改善する為に特開昭59-98160号公報、特開昭59-98161号公報および特開昭60-99161号公報で各種リン化合物を用いた色調に優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提案した。

そしてさらに、本出願人は特公昭59-27775号公報においてポリフェニレンエーテルへスチレン系化合物をグラフトせしめたグラフト共重合体と9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレンから成る難燃性グラフト共重合体組成物を提案している。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、これらポリフェニレンエーテルとポリオレフィンをブレンドした樹脂組成物に関する先行技術は古典的なポリフェニレンエーテル樹脂組成物（ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂とから構成される組成物）と比べ、耐溶剤

性、耐衝撃性を改良する効果は認められるものの、その性能は不十分であり、特に、実質的にポリフェニレンエーテルが50重量%以上かつポリオレフィンが20重量%以下で構成される樹脂組成物をこれらの先行技術で作成した場合、層剥離現象が著しく起ったり、また得られる組成物の色調も先行技術では不十分であり各種工業素材として年々高度化しているプラスチックの要求性能に対応できない問題点を残している。

本発明の目的は、上記した先行技術では達成できなかったポリフェニレンエーテルとポリオレフィンの相溶性（層剥離現象）を改良し、高度な水準の耐薬品性を有するポリフェニレンエーテル系アロイを提供し、さらにはこれらの性能のほかに色調が改良されたポリフェニレンエーテル系アロイを提供することにある。

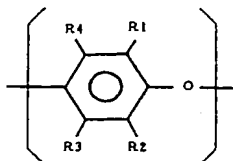
〔課題を解決するための手段〕

本発明は、このような現状に鑑み、ポリフェニレンエーテルそのものが有する基本特性を可能な限り損わずに、欠点である耐薬品性を改良すべく

本出願人が既に提案した特公昭59-27775号公報、特開昭59-98160号公報、特開昭59-98161号公報、特開昭60-99161、63-218748号公報、63-245453号公報、特開昭64-40556号公報をベースにさらに鋭意検討を重ねた結果、ポリフェニレンエーテルとポリオレフィンからなる樹脂組成物の改質に特定のランダム共重合体およびその水素添加物をコンパティビライザーとして供することにより、相溶性（層剥離現象）、耐衝撃性、応力下における耐薬品性に優れた熱可塑性樹脂組成物となることを見だし、さらにはこれらの成分の他に特定の構造を有するリン系化合物を供することによりこれらの性能のほかにさらに色調が改良された熱可塑性樹脂組成物となることを見だし本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

1. (a) ポリフェニレンエーテル 5～95重量%
- (b) ポリオレフィン 95～5重量%
- より成る樹脂成分 97～65重量%
- (c) ビニル芳香族化合物を30～75重量%含有する



(ここで、R1、R2、R3、およびR4はそれぞれ、水素、ハロゲン、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互に同一でも異なってもよい) からなり、還元粘度(0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)が、0.15～0.70の範囲、より好ましくは0.20～0.60の範囲にあるホモ重合体および/または共重合体である。このPPEの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でも、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。

かかるPPEの製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3306874号明細書記載のHayによ

ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体またはその水素添加物 3～35重量%から成ることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供し、さらに、

2. (a) ポリフェニレンエーテル 5～95重量%
- (b) ポリオレフィン 95～5重量%
- より成る樹脂成分 97～65重量%
- (c) ビニル芳香族化合物を30～75重量%含有する
- ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体またはその水素添加物 3～35重量%
- (d) 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フ
- ォスファフェナントレンを上記(a)～(c)成分の合計100重量部に対して0.2～5重量部

から成ることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

以下、本発明に関して詳しく述べる。

本発明の(a)成分として用いるポリフェニレンエーテル(以下、単にPPEと略記する)は、結合単位:

る第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3306875号明細書、米国特許第3257357号明細書、米国特許第3257358号明細書、および特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報、特開昭63-152628号公報等に記載された方法で容易に製造できる。

また、本発明の(a)成分として用いるPPEは、上記したPPEのほかに、該PPEとビニル芳香族化合物あるいは $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体とをラジカル発生剤の存在下、非存在下で溶解状態、溶解状態、スラリー状態で80～350℃の温度下で反応させることによって得られる公知の変性(0.01～10重量%がグラフトまたは付加)PPEであってもよく、さらに上記したPPEと該変性PPEの任意の割合の混合物であってもかまわない。なかでも、特開昭63-152628号公報に記載された方法でスチレンモノマーをPPE末端にクロマン構造付加させたPPEが好ましく用いら

れる。

また、この(a)成分のPPEとして、さらに9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレンをPPE100重量部に対し0.2~5重量部添加し溶融混練処理したリン化合物処理PPEも供することができる。

つぎに本発明の(b)成分として用いるポリオレフィン、例えば、高密度ポリエチレン、超高分子量高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、密度0.90未満の超低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレンや、エチレン、もプロピレン、他の $\alpha$ -オレフィン、不飽和カルボン酸またはその誘導体の中から選ばれる2種以上の化合物の共重合体、例えばエチレン/ブテン-1共重合体エラストマー、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、プロピレン/エチレン(ランダム、ブロック)共重合体樹脂、プロピレン/1-ヘキセン共重合体、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体、およびポリ(4-メチル-1-

-ペンテン)、ポリブテン-1等を挙げることができ、これらは1種のみならず2種以上を併用することができる。

つぎに本発明で(c)成分として用いるランダム共重合体は、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物をランダム共重合して得られる共重合体である。この(c)成分のランダム共重合体は、ビニル芳香族化合物を30~75重量%、好ましくは35~70重量%、さらに好ましくは40~65重量%含んだものであり、共重合体中に含まれる共重合した全ビニル芳香族化合物量中のビニル芳香族化合物の重合体ブロック量の割合(以下、ブロック率と略記、ブロック率=①共重合体中に含まれるビニル芳香族化合物の重合体ブロック量+②共重合体中に含まれる全ビニル芳香族化合物量 $\times 100\%$ )が実質的に30%以下、より好ましくは15%以下である。

なお、①の共重合体中に含まれるビニル芳香族化合物の重合体ブロック量を知る方法としては、例えば、L.M.KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1945)に記載の方法でランダム共重合体を酸化分

解して得たり、また日本ゴム協会誌 54, 9, 564, (1984)に記載の方法で、ランダム共重合体をオゾン分解して得ることができる。

また、②の共重合体中に含まれる全ビニル芳香族化合物量を知る方法としては、ランダム共重合体の屈折率を求めたり、ビニル芳香族化合物に由来する吸光波長に設定(例えば、スチレンの場合は254nm)した紫外吸光光度計を使用することにより容易に測定することができる。

このランダム共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレン、ジフェニルエチレン等のうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また、共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソブレンおよびこれらの組合せが好ましい。そして、このランダム共重合体は、その共重合成

分である共役ジエン化合物の結合形態のミクロ構造を任意に選ぶことができ、例えば、ブタジエンの場合においては、1, 2-ビニル結合が5~60%、好ましくは8~45%である。

上記の構造を有する本発明に供する(c)成分のランダム共重合体の数平均分子量は5,000~1,000,000、好ましくは10,000~800,000、さらに好ましくは30,000~500,000の範囲であり、分子量分布〔重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )〕は10以下である。さらに、この(c)成分のランダム共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

これらのランダム共重合体の製造方法は特に限定されるものではなく、上記した構造を有するものであれば、ラジカル重合方法、イオン重合方法等、公知のものであればどのような製造方法であってもかまわない。

このようなランダム共重合体の一例として、旭化成工業㈱より「タフデン」、「アサブレン」とい

う商品名で市販されているものがある。

そしてさらに本発明で供する(c)成分は、上記したランダム共重合体をさらに水素添加し、ランダム共重合体に含まれるオレフィン性二重結合の少なくとも50%以上、好ましくは80%以上、また芳香族性不飽和結合の25%以下が水素添加された水素添加物(以下、水添ランダム共重合体と略記)を用いることができる。

かかるランダム共重合体の水添方法としては、例えば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭46-20814号公報、Journal of Polymer Science, Part B Letters, Volume 11, 427~434, (1973)、および特公昭63-5401号公報等に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒等の存在下に水素添加することにより行なわれ、本発明の水添ランダム共重合体として得ることができるが、ここに挙げた方法に限定されるものではない。

つぎに、本発明で(d)成分として用いられる9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファ

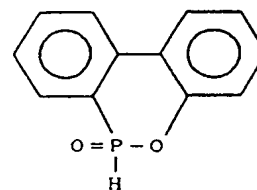
確かに耐薬品性能を十分に満足するものの、ポリオレフィン自体の性能を反映し、耐熱性(荷重たわみ温度:ASTM D648, 18.6Kgの荷重に準拠)の改善が望めず好ましくない。

そして(c)成分の配合量が、35重量%を超えると層剥離現象はなくなるものの、剛性と耐熱性のバランスが著しく悪化し好ましくない。また、5重量%未満では、得られる樹脂組成物に層剥離現象が見られ好ましくない。

本発明は上記の(a)~(c)成分のほかに、さらに(d)成分として(a)~(c)成分の合計100重量部に対して、リン化合物の9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレンを0.2~5重量部を配合することができる。かかるリン化合物が0.2重量部未満の場合は、得られる樹脂組成物の色調の改良が顕著でなく、また5重量部を超えてもさらに色調の改良効果は望めない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は上記した(a)~(c)および(a)~(d)成分を含んだ組成物であるが、得られる組成物の性質(剛性と耐熱性のバランス、

フェナントレンは下記の構造を示すリン系化合物であり、得られる本発明の熱可塑性樹脂組成物の色調を改善するための必須成分である。



本発明は、上記した(a)~(d)成分から成る熱可塑性樹脂組成物であり、各樹脂成分の配合量は、

(a)成分	5~95重量%
(b)成分	95~5重量%
(a)+(b)成分	97~65重量%に対して
(c)成分	3~35重量%

の中から選ぶことができる。

かかる(a)成分が、95重量%を超える場合は、耐薬品性能の改良及び、加工性の改良が不十分であり、得られる樹脂組成物に層剥離現象がみられ、好ましくない。

また、かかる(b)成分が95重量%を超える場合は、

耐薬品性、耐衝撃性)を損わない程度に、各種可塑剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、帯電防止剤、離型剤、および芳香族ハロゲン化合物、芳香族リン酸エステル、赤りん、三酸化アンチモン等の難燃剤や難燃助剤、ガラス繊維、炭素繊維等の無機および/または有機の繊維状補強材や、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤を添加し、素材として目的とする数々の機能を付与することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、種々の方法で製造することができる。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダーブラストグラフ、パンバリーミキサー等による加熱熔融混練方法が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた熔融混練方法が最も好ましい。この際の熔融混練温度は特に限定されるものではないが、通常150~350℃の中から任意に選ぶことができる。

このようにして得られる本発明の熱可塑性樹脂組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形、押出成形(シート、フィルム)、中空成

形（ブロー）により各種部品の成形体として成形できる。これら各種部品として例えば自動車部品が挙げられ、具体的には、バンパー、フェンダー、ドアパネル、各種モール、エンブレム、エンジンフード、ホイールキャップ、ルーフ、スポイラー、各種エアロパーツ等の外装部品や、インストールメントパネル、コンソールボックス、トリム等の内装部品等に適している。さらに電気・電子機器の内外装部品としても好適に使用でき、具体的には各種コンピューターおよびその周辺機器、その他のOA機器、テレビ、ビデオ、各種ディスクプレーヤー等のキャビネット、冷蔵庫等の部品用途として適している。

#### 〔発明の効果〕

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテルとポリオレフィンのコンパティビライザーとして特定のランダム共重合体を用いている為、相溶性（層剥離）が改良され、剛性（曲げ弾性率）と耐熱性のバランス性能に優れ、さらに耐薬品性に優れた樹脂組成物を提供する。

いて充分洗浄した後乾燥し、淡黄白色粉末状のPPE（還元粘度0.59）を得た。このポリマーをPPE①とする。さらに、用いた触媒量を変えたほかはPPE①を得た方法と同じ方法で、還元粘度0.33のPPE②を得た。

ここで得たPPE①およびPPE②をそれぞれ特開昭63-152628号公報に記載された方法に準拠し、PPE100重量部に対しスチレン8重量部をブレンドした後、290℃に設定したハット付き二軸押出機で熔融混練し、スチレンがPPE末端にクロマン構造付加したPPE③およびPPE④を得た。

#### （参考例2：ポリオレフィンの調製）

PO-①：アイソタクチックポリプロピレン

（E-1100；旭化成工業製）

PO-②：低密度ポリエチレン

（M1804；旭化成工業製）

#### （参考例3：ランダム共重合体およびその水添添加物の調製）

RSB-①：スチレンおよびブタジエンをシクロヘキサン中でSec.-ブチルリチウム

また、本発明の樹脂組成物は、上記の効果の他に、特定のリン化合物を用いている為、色調が優れた樹脂組成物を提供する。

#### 〔実施例〕

本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、これらの実施例により特に限定されるものではない。

#### （参考例1：PPEの調製）

酸素吹込み口を反応器底部に有し、内部に冷却コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応器内部を窒素で充分置換した後、臭化第2銅53.6g、ジ-n-ブチルアミン1110g、さらにトルエン20%、n-ブタノール16%、メタノール4%の混合溶媒に2、6-キシレノール8.75kgを溶解して反応器に仕込んだ。攪拌しながら反応器内部に酸素を吹込み続け、180分間重合をおこなった。なお、内温は30℃に維持するため、重合中冷却コイルに水を循環させた。重合終了後、析出したポリマーを遠別し、メタノール／塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用

触媒を用いて重合し、結合スチレン量23%、ブロック率6%のランダム共重合体を得た。

RSB-②：ランダム化剤としてテトラヒドロフランを用い、スチレンおよびブタジエンをシクロヘキサン中でSec.-ブチルリチウム触媒を用いて重合し、結合スチレン量47%、ブロック率1.2%のランダム共重合体を得た。

RSB-③：市販のランダムスチレン-ブタジエン共重合体（結合スチレン量65%）（アサブレン6500；日本エラストマー製）

RSB-④：市販のランダムスチレン-ブタジエン共重合体（結合スチレン量85%）（ハイカー2007；日本ゼオン製）

HRSB：上記のRSB-①～④を特公昭63-5401号公報に記載された方法に準拠して水添反応を行い、それぞれ水添ランダム共重合体RSB-①～④を得た。

(参考例4: 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-  
10-フォスファフェナントレンの調製)  
HCA: (三光化学調製)

# 実施例1~12および比較例1~12

参考例で得たポリフェニレンエーテル、ポリオレフィン、ランダム共重合体、水添ランダム共重合体および9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン(HCA)を表1および表2に示した組成で配合し、230℃~300℃に設定した58mmφ同方向回転二軸押出機(ZSK-58; W&P調製)で熔融混練し急冷した後切断し、ペレット状樹脂組成物を得た。このペレットを用いて250℃~295℃に設定したスクリーインライン型射出成形機(PAS-50B; ファナック調製)に供給し、金型温度100℃の条件でテストピースを成形した。このテストピースを用いてアイゾット衝撃強度(ASTM D-256; 23℃および-30℃)、荷重たわみ温度(ASTM D648)および曲げ弾性率(ASTM D790)を各々の測定法

に準じて測定した。

また、厚さ1/8インチのアイゾット衝撃試験用テストピースを用いてベンゲルの1/4積円法(SPEジャーナル, 667, 1962)に準じた測定法で、天ぷら油をテストピースに塗布し80℃の条件でクラック発生の臨界歪率(%)を測定した。

これらの結果も表1および表2に載せた。

これらの結果より、本発明の範囲にある樹脂組成物は層剥離現象が無く、かつ耐熱性と剛性のバランスに優れ、さらに耐薬品性にも優れることが明らかになった。

(以下余白)

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
組成	PPE①	85	—	—	45	—	—	85	—	—	45	—	—
	PPE②	—	—	69	—	—	—	—	—	69	—	—	—
	PPE③	—	77	—	—	—	—	—	77	—	—	—	—
	PPE④	—	—	—	—	25	25	—	—	—	—	35	25
	PO-①	—	—	—	45	45	60	—	—	—	45	45	60
	PO-②	5	5	8	—	—	—	5	5	8	—	—	—
	RSB-①	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	RSB-②	—	9	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—
	RSB-③	10	9	23	10	20	—	—	—	—	—	—	—
	RSB-④	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HRSB-①	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HRSB-②	—	—	—	—	—	—	9	—	—	—	—	15
物性	HRSB-③	—	—	—	—	—	—	10	9	23	10	20	—
	HRSB-④	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HCA(重量部)	1	—	1	2	2	2	1	—	1	2	2	2
	層剥離の有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	アイゾット衝撃強度 (kg·cm/cm <sup>2</sup> /ft)	15	38	19	34	20	27	23	49	27	52	29	33
性	熱変形温度(℃) (18.6kg荷重)	141	136	108	102	80	70	143	140	112	106	82	72
	曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	22,300	21,100	26,800	13,900	12,700	10,900	22,600	21,700	27,100	14,100	13,200	11,300
	耐天ぷら油性(80℃) (臨界歪率, %)	0.4	0.5	0.5	1.5以上	1.5以上	1.5以上	0.5	0.7	0.7	1.5以上	1.5以上	1.5以上



表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
組成	PPE①	85	—	—	45	—	—	85	—	—	45	—	—
	PPE②	—	—	69	—	—	—	—	—	69	—	—	—
	PPE③	—	77	—	—	—	—	—	77	—	—	—	—
	PPE④	—	—	—	—	35	25	—	—	—	—	35	25
	PO-①	—	—	—	45	45	60	—	—	—	45	45	60
	PO-②	5	5	8	—	—	—	5	5	8	—	—	—
	RSB-①	10	—	23	—	20	15	—	—	—	—	—	—
	RSB-②	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重量部	RSB-③	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	RSB-④	—	18	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
	HRSB-①	—	—	—	—	—	—	10	—	23	—	20	15
	HRSB-②	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HRSB-③	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HRSB-④	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HRSB-⑤	—	—	—	—	—	—	—	18	—	10	—	—
	HCA (重量部)	1	—	1	2	2	2	1	—	1	2	2	2
物性	層剥離の有無	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	引裂強度 ( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}\cdot\text{mm}$ )	27	12	31	7	27	31	21	14	26	9	24	29
	熱変形温度(℃) (18.6 $\text{kg}$ 荷重)	126	114	122	73	67	65	123	117	121	72	66	65
	曲げ弾性率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	18,600	22,000	17,300	12,400	11,900	10,600	18,100	21,700	16,800	11,700	11,800	10,700
	耐天ぷら油性(80℃) (吸着率:%)	0.2	0.1	0.2	1.5以上	1.5以上	1.5以上	0.2	0.2	0.2	1.5以上	1.5以上	1.5以上

## 実施例 13～17

実施例 8 の配合組成 100 重量部 に対し、さらに 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン(HCA)を 0.5 重量部(実施例 13)、1 重量部(実施例 14)、2 重量部(実施例 15)、3.5 重量部(実施例 16)、5 重量部(実施例 17)を配合し、実施例 8 と同じ条件で熔融混練および射出成形しテストピースを得た。実施例 8 のテストピース、ここで得たテストピースの色調変化を物体色測定用測色色差計にてイエローインデックス(YI)の値として測定したところ、それぞれ 39(実施例 8)、24(実施例 13)、16(実施例 14)、15(実施例 15)、13(実施例 16)、14(実施例 17)であった。

この結果より、HCA を併用することにより色調が大幅に改良できることが明らかになった。

特許出願人

旭化成工業株式会社